

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-69326
(P2002-69326A)

(43) 公開日 平成14年8月8日 (2002. 3. 8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード(参考) |
|---------------------------|------|----------------|-----------|
| C 0 9 C 1/00 | | C 0 9 C 1/00 | 4 G 0 4 8 |
| C 0 1 G 45/12 | | C 0 1 G 45/12 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/22 | | C 0 8 K 3/22 | 4 J 0 3 7 |
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 | 4 J 0 3 8 |
| C 0 9 C 3/00 | | C 0 9 C 3/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-202593(P2001-202593)

(22) 出願日 平成13年7月3日 (2001. 7. 3)

(31) 優先権主張番号 09/610752

(32) 優先日 平成12年7月6日 (2000. 7. 6)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 393027109

ディー エム シー ツー デグサ メタルズ
キャタリスツ セルデック アクチエンゲゼルシャフト

dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec A G

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン
グートロイトシュトラッセ 215

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化マンガンバナジウムを含有する顔料、これを含有する塗料、エナメル組成物並びに物品、この顔料の製法及び物品を着色する方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料として使用される酸化マンガンバナジウム

【解決手段】 酸化マンガンバナジウム顔料は、式： $Mn_x V_y O_z$ (式中、 $2x + 2.5y \approx z$) を有する。有利な顔料は、 $Mn_2 V_3 O_{11}$ より成る。

【効果】 この顔料は着色剤として有用であり、赤外線領域で改良された反射特性をも有し、この際、IR-誘導される熱蓄積を減少する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式： $Mn_x V_y O_z$ （式中、 $2x+2.5y \geq z$ ）の酸化マンガバナジウムを含有する顔料。

【請求項2】 式中の y は $0.08x \sim 12x$ 、殊に $0.25x \sim 4x$ である、請求項1に記載の顔料。

【請求項3】 酸化マンガバナジウムは、 $Mn_x V_y O_z$ を有する、請求項1に記載の顔料。

【請求項4】 顔料は、可視線波長に比べて赤外線波長で強められた反射率を示す、請求項1に記載の顔料。

【請求項5】 顔料は、可視線波長に比べて800nmより上の赤外線波長で、約50%より小さい、特に約15%より小さい吸収対散乱比 K/S を示す、請求項1に記載の顔料。

【請求項6】 液体キャリア及びこのキャリア中に分散された酸化マンガバナジウムを含有する顔料を含有する塗料組成物において、ここで、酸化マンガバナジウムは、式： $Mn_x V_y O_z$ （式中、 $2x+2.5y \geq z$ ）を有する、塗料組成物。

【請求項7】 ガラスフリット少なくとも1種及び酸化マンガバナジウムを含有する顔料を含有するエナメル組成物において、ここで、酸化マンガバナジウムは、式： $Mn_x V_y O_z$ （式中、 $2x+2.5y \geq z$ ）を有する、エナメル組成物。

【請求項8】 顔料がエナメル組成物の約0.1～約70質量%を成し、かつ、ガラスフリット少なくとも1種が約30～約99.9質量%を成している、請求項7に記載のエナメル組成物。

【請求項9】 基材マトリックス及びこの基材マトリックス中に分散された酸化マンガバナジウムを含有する顔料を有する物品において、ここで、酸化マンガバナジウムは、式： $Mn_x V_y O_z$ （式中、 $2x+2.5y \geq z$ ）を有する、基材マトリックス及び顔料を有する物品。

【請求項10】 基材はガラス又はプラスチックより成る、請求項9に記載の物品。

【請求項11】 基材及びこの基材マトリックスの少なくとも一部分を被っている酸化マンガバナジウムを含有する顔料を含有する塗料を有する物品において、この酸化マンガバナジウムは、式： $Mn_x V_y O_z$ （式中、 $2x+2.5y \geq z$ ）を有する、基材及び塗料を有する物品。

【請求項12】 基材は、ガラス、セラミック、金属、プラスチック、カーボン又は複合材料より成る、請求項11に記載の物品。

【請求項13】 酸化バナジウムの粉末又は酸化バナジウムを形成することができる前駆物質と酸化マンガンを混合し、この混合物を焼成して、式： $Mn_x V_y O_z$ （式中、 $2x+2.5y \geq z$ ）の酸化マンガバナジウムを得ることよりなる、酸化マンガバナジウム顔料を製造する方法。

【請求項14】 更に、700～1300℃温度で混合物を焼成することよりなる、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 物品中又は上に酸化マンガバナジウム顔料を与えることよりなる物品の着色法において、酸化マンガバナジウムは、式： $Mn_x V_y O_z$ （式中、 $2x+2.5y \geq z$ ）を有する、物品の着色法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、伝統的な顔料配合組成物を上回る種々の利点を有する顔料に関する。より詳細には、顔料用途で使用するための酸化マンガバナジウム組成物の使用に関する。この顔料は、プラスチック、ペイント、塗料、ガラスエナメル及び他の材料中で使用できる。

【0002】

【従来の技術】顔料は、種々の用途で、例えばペイント、インキ、プラスチック、ゴム、セラミックス、エナメル及びガラス中で広く使用されている。無機顔料の使用には種々の理由がある。顔料は、着色特性及び可視線及び紫外線（UV）での反射特性及び赤外線（IR）反射スペクトルを与えることができる。この仕事を行うその能力は、いかなる波長を散乱させ、それと光が作用する際にどれを吸収するかにより決まる。広い種々の用途で好適であるためには、顔料は高度な耐光性及び高温安定性を示すべきである。多くの無機顔料及びそれらの用途の概要は、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th. Ed. Vol. 19 (1996) に見いだすことができる。慣用の顔料の分類は、文献"DCMA: Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments" 2nd. Ed. January 1982 にも記載されている。

【0003】プラスチック工業用の黒色又は暗色着色顔料は、カーボンブラック、Cr-Feベースのヘマタイトブラック又は、通常はスピネルタイプ構造で配列されているNi、Mn、Cu、Fe及びCrの2種以上を含有する種々の元素から処方されているブラックをベースとしている。太陽に露呈されるプラスチック用途では、カーボンブラック顔料は、可視線領域のみならず赤外線領域の光を吸収する。これは、露光された着色表面上に高い温度をもたらし、これが高い冷却コスト又は露光された部分の早期の損傷又は崩壊をもたらすことがある。他の添加物を含有していてもよい慣用のCu-Cr酸化物組成物は、特別に良好なIR反射特性を有しないが、これらは、カーボンブラックが安定である露呈温度より上の緩徐に上昇された温度で有用である。

【0004】Cr-Feより成るヘマタイト顔料及び遷移金属酸化物より成るスピネル顔料は、優々IR反射特性を示す。このことは、これら顔料が、可視線領域外の多くの光、特に可視線領域におけるよりも赤外線領域で多くの光を反射することを意味する。これにより、物体

が赤外線に露呈される場合に、より低い温度で、他の顔料と類似の色を提供する。

【0005】ドライ・カラー・マニファチュアラーズ・アソシエーション・クラシフィケーションズ(DCMA)で分類されている慣用のいくつかの顔料が、それらのIR反射特性に基づき使用されている。IR反射特性は、可視線領域のスペクトル、即ち400~700nmと比較した太陽赤外線領域のスペクトル、即ち700~2500nmの波長で提供される反射の相対量により測定される。一般に黒色顔料、例えばカーボンブラックは、双方の領域中で低い反射率を有する。高められたIR反射率を得るためには、分類DMCA 13-50-9クロム鉄ニッケルブラックスピネル又はDCMA 3-05-3クロムグリーンブラックスピネルからの無機ブラック顔料が、通常これらの用途のために使用されている。顔料DCMA 13-30-3コバルトクロマイトグリーンスピネルも、比較的高いIR反射率を提供する。

【0006】マンガンは、いくつかの混合金属酸化物顔料中の発色原として使用されている。コランダム構造中で、これは、マンガンアルミナピンクコランダム(DCMA 3-04-5)を形成するために使用されている。これは、ルチル構造中で発色原として褐色顔料、例えばマンガンアンチモンチタンパッフルチル(DCMA 11-20-6)、マンガンクロムアンチモンチタンブラウナルチル(DCMA 11-46-7)及びマンガンニオブチタンブラウナルチル(DCMA 11-47-7)を形成するために使用されている。これは、褐色又は黒色を形成するための多くのスピネル顔料中の成分でもある。例は、マンガンフェライトブラックスピネル(DCMA 13-41-9)、クロム鉄マンガンブラウンスピネル(DCMA 13-48-7)及びクロムマンガン亜鉛ブラウンスピネル(DCMA 13-51-7)である。

【0007】前記の顔料は、所望の色値を提供し、所望の化学性を有し、かつ/又は多くの用途のための所望の赤外線反射特性を提供することができない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高められた色、組成及び性能特性を有する顔料を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、式： $Mn_x V_y O_z$ (式中、 $2x + 2.5y \approx z$)で表すことのできる酸化マンガンバナジウム顔料に関する。この着色剤は、その用途、例えばペイント、インキ、プラスチック、ガラス、セラミックス及び類似物中でのその使用により、着色された物体又は塗膜を形成するために使用することができる。

【0010】本発明の1態様によれば、酸化マンガンバナジウム顔料は、高い赤外線反射率を提供する。このよ

うな高い赤外線反射率は、結果として、この顔料を用いて着色された物体中の著しく僅かな熱蓄積(heat build up)をもたらすことができる。

【0011】本発明のもう一つの態様は、高温に露呈される際に異なる色に変化することのできる顔料を提供することである。例えば、この物質を含有する表面がレーザーマーキングによる高温度に露呈される場合に、解説可能なマークが得られる。

【0012】本発明のもう一つの態様は、着色されたセラミックス又はガラス製品のリサイクルを促進する顔料を提供することである。このような着色されたセラミックス又はガラス物体がリサイクルされる際に、コバルト、クロム、ニッケル及び他の元素を含有する慣用の黒色着色剤を用いる場合よりも少ない不快な着色がこのリサイクルされたガラス上に与えられる。

【0013】本発明の更なる態様は、酸化マンガンバナジウム顔料の製造、この顔料中への他の元素の置換及びそれらの特性を増強するためのこれら顔料上の保護性又は機能性コーティングの使用に関する。

【0014】本発明のもう一つの態様は、酸化マンガンバナジウム顔料の製造法を提供することである。1つの方法には、金属酸化物を生じることのできるバナジウム含有粉末及びマンガン含有粉末を混する工程及びこの混合物を焼成する工程が含まれる。

【0015】本発明の更なる態様は、物品上又は中に本発明の酸化マンガンバナジウム顔料を適用することにより物品を着色する方法を提供することである。

【0016】本発明のこれらの及び他の態様は次の記載からより明らかになるであろう。

【0017】

【発明の実施の形態】図1は、マストーン(masstone: 厚い塗膜)適用の際の本発明のブラックMn-V-O顔料の2000nmまでの波長での可視線及び赤外線反射特性を慣用のCr-Fe-O及びNi-Mn-Cr-Fe-Oブラック顔料と比較して示しているグラフである。

【0018】図2は、チント(tint: 淡色)適用の際の本発明のブラックMn-V-O顔料の2000nmまでの波長での可視線及び赤外線反射特性を慣用のCr-Fe-O及びNi-Mn-Cr-Fe-Oブラック顔料と比較して示しているグラフである。

【0019】図3は、本発明のブラックMn-V-O顔料の可視線及び赤外線でのクベルカ・ムンク散乱値(Kubelka Munk Scattering Value)(K/S)(400~700nmの可視線領域で平均が1であるように標準化された)を慣用のCr-Fe-O及びNi-Mn-Cr-Fe-Oブラック顔料と比較して示しているグラフである。

【0020】本発明は、顔料としての酸化マンガンバナジウムの使用に関する。この酸化マンガンバナジウム顔

10

20

30

40

50

料は、式： $Mn_x V_y O_z$ （式中、 $2x + 2.5y \leq z$ ）を有する。この式中で、Mnの酸化状態は、 4^+ 以下であり、Vの酸化状態は 5^+ 以下である。有利に、 y は $0.08x \sim 12x$ 、より有利には $0.25x \sim 4x$ の範囲である。有利な1態様では、酸化マンガバナジウムは、 $Mn_2 V_2 O_7$ を有する。

【0021】本発明の酸化マンガバナジウム顔料は、典型的には、約 $0.1 \sim 20$ ミクロン、有利には約 $0.2 \sim 10$ ミクロン、より有利には約 $0.5 \sim 5$ ミクロンの平均粒径を有する。

【0022】前記式の酸化マンガバナジウム物質は、有利な着色剤性能を有することが判明した。これらの顔料は、多くの用途で、有機化学品組成物、例えばプラスチック、ゴム及び類似物、塗料組成物、例えばペイント、印刷インキ及び類似物、無機化学品組成物、例えばガラスエナメル、琺瑯及び類似物中で有用である。

【0023】着色剤としてのそれらの使用に加えて、本発明の酸化マンガバナジウム顔料は、改善された赤外線反射率及び減少された熱蓄積特性を提供することができる。ここで使用されている用語“IR反射率”とは、約 700 nm 以上の波長での物質の反射特性を意味する。このIR波長には、近-IR（ $750 \sim 2000\text{ nm}$ ）、中-IR（ $2000 \sim 4000\text{ nm}$ ）及び遠-IR（ $4000 \sim 5500\text{ nm}$ ）が包含される。

【0024】本発明による酸化マンガバナジウム顔料は、場合により周期律表第I-A族、第II-A族、第III-A族、第IV-A族、第V-A族、第VI-A族、第VII-A族、第VIII-A族、第I-B族、第II-B族、第III-B族、第IV-B族、第V-B族、第VI-B族、第VII-B族、アクチノイド元素及びランタノイド元素から選択された少なくとも1種のドーパント約10質量%まで又はそれ以上を含有することができる。例えば鉄及び他の金属原子が、本発明の顔料のマンガ成分と置換することができる。

【0025】本発明の酸化マンガバナジウム顔料は、混合及び焼成のような方法で又はゾル-ゲル又は沈殿のような化学的技術で、次いでこれに引き続く焼成工程で形成することができる。本発明の酸化マンガバナジウム顔料を製造するための特に有利な方法は、バナジウム酸化物又はアンモニウム塩をマンガ酸化物又は炭酸塩粉末と混合し、引き続き焼成することである。混合には、顔料の乾式又は湿式ミリング、粉末化、配合の方法又は類似の方法が包含される。バナジウム酸化物又は塩とマンガ酸化物又は炭酸塩との質量比は、有利に、約 $1:10 \sim 10:1$ 、より有利には、約 $1:3 \sim 3:1$ の範囲である。この実施態様において、混合された粉末を約 $500 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、より有利には約 $700 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で焼成するのが有利である。約 $1 \sim 60$ 時間の焼成時間が有利であり、より有利には約 $2 \sim 8$ 時間である。例えば、二酸化マンガ49質

量%と酸化バナジウム51質量%とを混合し、 900°C で4時間焼成して顔料を形成させることができる。マンガとバナジウムとの比は、所望の色特性を有する組成物を得るように調節することができる。

【0026】本発明の顔料の表面上に1以上の層の完全又は部分コーティングを配置することができる。無機顔料コーティングは、文献中に公知である。本発明の顔料と共に使用するのが好適であり得るコーティング組成物の例は、米国特許第5851587号、同第5976237号及び同第5858080号明細書中に記載されている（これらは参照としてここに編入されている）。コーティングは種々の理由のために適用することができる。顔料の表面と使用されている媒体との間に不所望な反応がある場合には、屢々保護層が使用される。この保護層は、典型的にはシリカ、アルミナ又は他の金属酸化物であるが、他の元素、化合物又は有機物質であってもよい。表面の導電性を変更し、光学的特性を変性し又は表面反応性を高めるために、機能性コーティングを適用することができる。

【0027】コーティング法の実例には、溶液のpHを当電点を通すことにより典型的に開始される沈殿が包含される。もう一つの方法は、コーティング材料を溶液又は懸濁液中に含有する液体で顔料粒子をコーティングし、顔料の表面上に固い塗膜が製造されるまで粒子を乾燥させることよりなる。文献中に公知の他の方法も使用できる。

【0028】本発明の顔料は、種々のタイプの基材用の着色剤として使用することができる。本発明により、酸化マンガバナジウム顔料を添加することのできるプラスチック又はゴム組成物には、天然又は合成のポリマー材料が包含される。例には、天然樹脂、ゴム、塩化ゴム、カゼイン、オイル変性アルキド樹脂、ビスコース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、アセト酢酸セルロース、ニトロセルロース又は他のセルロースエーテル類又はエステル類が包含される。重合、重付加又は重縮合により製造される熱硬化性又は熱可塑性の合成有機ポリマーも本発明により着色できる。例は次のものである：ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸、他のポリオレフィン及び置換されたポリオレフィン、同様にメタクリル酸エステル、ブタジエン、同様に前記のコポリマー。重付加及び重縮合樹脂の例は、ホルムアルデヒドとフェノール類、フェノール樹脂、尿素、チオ尿素及びメラミンとの縮合生成物、アミノ樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート及び／又はシリコンである。これらのポリマーは、個々に又は混合物として存在しうる。

【0029】本発明の顔料は、ラッカー、ペイント又は印刷インキ用の膜形成剤又はバインダー、例えばびまし

油、ニトロセルロース、メラミン樹脂、アクリル樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂その他類似物と共に使用することもできる。本発明の酸化マンガバナジウム顔料は、液体又はペースト形で導入することができる。酸化マンガバナジウム顔料用の好適な液体キャリアには、バイン油、植物油、鉱油、低分子量石油フラクション、トリデシルアルコール、合成樹脂及び天然樹脂が含まれる。

【0030】更なる1態様で、本発明の顔料を含有するガラスセラミックエナメル組成物で基材を塗布し、次いで焼成することができる。基材は、例えば、自動車用ガラス、建築用ガラス、コンテナガラス、金属又は類似物より成っていてよい。

【0031】

【実施例】次の実施例は、本発明の種々の態様を説明することを意図するものであり、本発明をその範囲内に限定することを意図するものではない。

【0032】例1

MnO₂: 49g及びV₂O₅: 51gを混合装置中で混合し、次いで、この粉末をハンマーミル中で0.05cm (0.02インチ) の篩を通して混合することにより顔料を製造する。この粉末状混合物を炉内で900°Cまで加熱し、この温度を4時間保持し、次いで室温まで冷却させる。この焼成された粉末を4時間湿式磨砕し、濾過*

第1表

チント及びマストーン Mn₂V₂O₇ 試料の色及びIR反射値

| | L* | a* | b* | 1100 nmでのIR反射率 (%) |
|--|-------|------|------|--------------------|
| Mn ₂ V ₂ O ₇ チント試料 | 57.50 | 3.82 | 1.18 | 82.34 |
| Mn ₂ V ₂ O ₇ マストーン試料 | 28.80 | 3.35 | 2.81 | 65.61 |

【0036】前記の色値から明らかなように、Mn-V-O顔料は僅かに赤及び黄色である。視覚的にはこの顔料は帯褐色である。チント及びマストーン試料の双方は高いIR反射値を示している。

【0037】例2

混合物の焼成温度を900°Cから1200°Cまでに高めることを除き、例1を繰り返す。生じるMn: V: O₂ 顔料は、例1の顔料に匹敵する視覚的及びIR特性を示している。

【0038】例3

例1の顔料をガラス基材上の典型的な自動車ガラスエナメルコーティングで、662.8°C (1225°F) で典型的なCu-Crスピネルブラックと対照させて試験した。この顔料はガラスエナメル中で662.8°C (1225°F) の温度まで安定であった。しかしながら、

* し、かつ乾燥させる。得られた乾燥粉末は、バナジウム対マンガンのモル比1:1を有する式Mn₂V₂O₇の酸化マンガバナジウム相である。この粉末は、高いIR反射特性を示す褐色顔料である。

【0033】このMn₂V₂O₇ 顔料2gとTiO₂: 7g及びRPVC樹脂系63gとを混合することによりチント試料 (Tint trials) を製造した。この混合物を加熱された二本ロールミル上で215.6°C (420°F) で3分間分散させる。同じ方法であるがTiO₂ 添加をせずに70gのRPVCの合計質量でマストーン試料 (Masstone trials) を製造した。双方の色値及び1100nmでの反射率 (%) の測定は、データカラーCS-5 (Dacolor CS-5) を用いて実施する。この顔料の色を定義するために、標準CIE LAB L* a* b* システムを用いる。L* 値は、この試料の明度 (lightness) を意味し、L* = 100は上限の明るさを示し、L* = 0は下限の暗さを示している。a* は、顔料の赤又は緑の値を記載し、正のa* 値は赤を意味し、負の値は緑を意味する。b* は、青又は黄の値を表し、正のb* は黄を、負のb* は青を意味する。

【0034】第1表は、Mn₂V₂O₇ 試料のチント及びマストーン色値及びIR反射値を記載している。

【0035】

【表1】

色は黒から褐色に変化した。試験されたこの色は次の通りである: L* = 38.6; a* = 65; b* = 12.6。

【0039】顔料若色特性のもう一つの測定は、濃さ (Strength) なる用語として規定される。顔料の濃さは、例えばチント適用時にTiO₂ のような微細顔料と混合する際に、標準顔料と比べて所望の色を出すために如何に多くの顔料が必要であるかの測定である。例えば、標準顔料と同じ色を出すために2倍量の顔料をTiO₂ と混合すべきである試料では、このような顔料は標準顔料の半分の濃さを有するか又は50%の濃さを有する。濃さは、標準試料と同じ色値に達するまで試料に顔料を添加し、次いで必要であった顔料の量に基づき濃さの値を計算することにより測定することができる。黒色顔料に関しては、濃さの値は密接にL* 値と関連してい

る。濃い黒色顔料は、低い L^* 値を生じ、薄い黒色顔料は高い L^* 値を生じる。

【0040】種々の用途における本発明の酸化マンガバナジウム顔料の使用は、改良されたIR反射特性を提供することができる。図1は、慣用の顔料と比べた本発明の酸化マンガバナジウム顔料を用いて達成された、改良されたIR反射特性を説明している。Mn-V-O顔料の反射率曲線がRPVCマストーン試料中でNi-Mn-Fe-Cr-O及びCr-Fe-Oブラックと比較されている。例1で製造された顔料2gと顔料不含のRPVC樹脂と混合することにより、図1で試験されているマストーン試料を製造した。この顔料をRPVC中に二本ロールミル上で融合させ、次いでプレスして平らにした。

【0041】図1が示しているように、本発明の酸化マンガバナジウム顔料を含有する物質は、可視線波長で、慣用の着色剤と比べてそれに匹敵する色及び反射特性を有するが、IR波長では、慣用の顔料を含有する物質と比べて著しく増加された反射特性を有する。従って、本発明の酸化マンガバナジウム黒色顔料は、可視線波長では比較的暗く見え、IR波長では、比較的明るく見える。この反射特性は、IR照射線の吸収に基づく熱蓄積を最小にすべき場所での適用において極めて有利である。

【0042】図1に示されているように、大きい、例えば1100nmで50%より大きいIR反射率を有する試料は、熱蓄積試験で一般に良好な性能を示す。太陽光線からの熱エネルギーは、約2500nmまでの波長で吸収される。本発明の1態様では、酸化マンガバナジウム顔料は、有利に2500nmまで及びそれ以上の波長で高められたIR反射率を示す。

【0043】図1に示されているマストーン結果に加えて、白色TiO₂顔料と混合する際にその顔料の色を評価するために比較のチント試験を行った。この場合には、例1で製造された顔料及び比較のNi-Mn-Cr-Fe-O及びCr-Fe-O顔料をそれぞれ既に約10%の顔料級TiO₂を含有するRPVC樹脂70gと混合した。これは、色配合組成物中に混合される場合に、他の顔料と比べた本発明の顔料のIR反射特性を評価する方法を提供する。

【0044】図2は、慣用のNi-Mn-Cr-Fe-O及びCr-Fe-O試料と比べた本発明の酸化マンガバナジウム顔料チント試料で達成された改良されたIR反射特性を説明している。図2中で例証されているように、本発明の酸化マンガバナジウム顔料を含有するチント試料は、可視線波長で慣用の着色剤と比べて良好な色及び反射特性を有するが、IR波長では、慣用の顔料と比べて充分に増加された反射特性を有する。図2中に示されているように、本発明の酸化マンガバナジウム顔料を含有するチント試料の反射値は、IR領域の実

質的部分全般に渡り約75%より上であり、IRスペクトルのある部分では80%より上の反射値である。

【0045】チント適用時に、酸化マンガバナジウム顔料は、典型的に、スペクトルの可視線領域におけるよりもスペクトルの赤外線領域の1以上の波長において、より多く反射する。この反射率の量は、使用顔料の量に依存して、塗料配合組成中の他の顔料及びこれら顔料を含有するマトリックスに比べて増大している。例えば、少量のみの顔料が添加され、チント試料のTiO₂が可視線領域で非常に高い反射率を生じる場合には、IR反射率の僅かな増加のみが予想される。

【0046】IR領域での反射率の改善のもう一つの測定は、表面反射の計測の後の標準のKubelka Munkの散乱式： $K/S = (1-R)^2 / 2R$ [式中、Rは物質の測定された反射率である]を用いることによる。高い散乱顔料の添加により、完全に不透明な試料が製造され、表面散乱の効果が無視しうる場合には、散乱の量(S)は顔料それ自体の吸収の量(K)に対して計算することができる。多量の顔料級TiO₂、チント試料の特性を有する試料にこのKubelka Munkの式を適用することにより、かつ、物品の表面での反射を補正するために反射値から典型的な4.5%を減ずることより、K/Sを計算することができる。この計算は、視覚領域におけるK/Sは、IR領域におけるよりもより高く又はより多く吸収されることを示している。

【0047】慣用のNi-Mn-Cr-Fe-O及びCr-Fe-O及びカーボンブラック顔料と比べた本発明の酸化マンガバナジウム顔料のK/S値を示しているプロットが、1の値に標準化されている可視線領域を有して、図3に示されている。本発明の顔料は、有利に可視線領域の波長に比べて、800nm以上の赤外線波長の少なくとも1つに関して50%又はそれ以下、有利には30%よりも下まわる、最も有利には15%よりも下まわるK/S値を示している。

【0048】本発明によれば、本発明の顔料を配合含有するプラスチック、ゴム、ペイント及び他の組成物は、改良されたIR反射特性に基づく低減された熱蓄積特性を有することができる。基材の種々のタイプ、例えば木材、ガラス、セラミック、金属、プラスチック及び複合基材に本発明の顔料で塗布して、低い熱蓄積性を与える有機コーティング又はペイントを提供することもできる。

【0049】以下の第2表中に示されているように、例1の酸化マンガバナジウム顔料を含有するマストーン試料は、市場で入手可能な顔料と比べて、IR照射線に露呈される場合に著しく減少された熱蓄積を示している。第2表中に記載の比較顔料は、市場で入手可能である：Columbian Chemical Co. Raven 450 (カーボンブラック)；Cerdec 10335 (Co-Cr-Fe)；及びCerdec 10333 (Ni-Mn-Cr-Fe)。本発明の顔料のIR-誘導熱蓄積を低

減する能力は、建築、自動車、軍、航空宇宙、工業及び *【0050】
エレクトロニクスでの使用のために特別な重要性 【表2】
を有する。

*
第2表

赤外線照射誘導熱蓄積測定
ASTM D4803

| 試料 | 最大温度 (°F) | 熱蓄積 量(°F) |
|-------------|-----------|--------------|
| カーボンブラック | 210.0 | --- |
| Mn-V | 172 | -38 |
| Co-Cr-Fe | 204 | -6.0 |
| Ni-Mn-Cr-Fe | 190.2 | -24.8 |

【0051】本発明の酸化バナジウムマンガン顔料は、多数の利点を有する。ある場合には、本発明の顔料の使用は、それらが可視線領域での良好な顔料特性を有する事実に基づく。それらは、広い適用範囲で安定であり、立証された優れた加熱可能性及び耐候性を有する。本発明の酸化マンガンバナジウム顔料の更なる利点は、IR反射率が慣用の顔料と比べて高いことである。

【0052】本発明の特別な実施態様が先に説明の目的で前記されているが、当業者にとっては、本発明の詳細の多くの変動が特許請求項の範囲で定義されている本発明から逸脱することなく可能であることは明らかであろう。

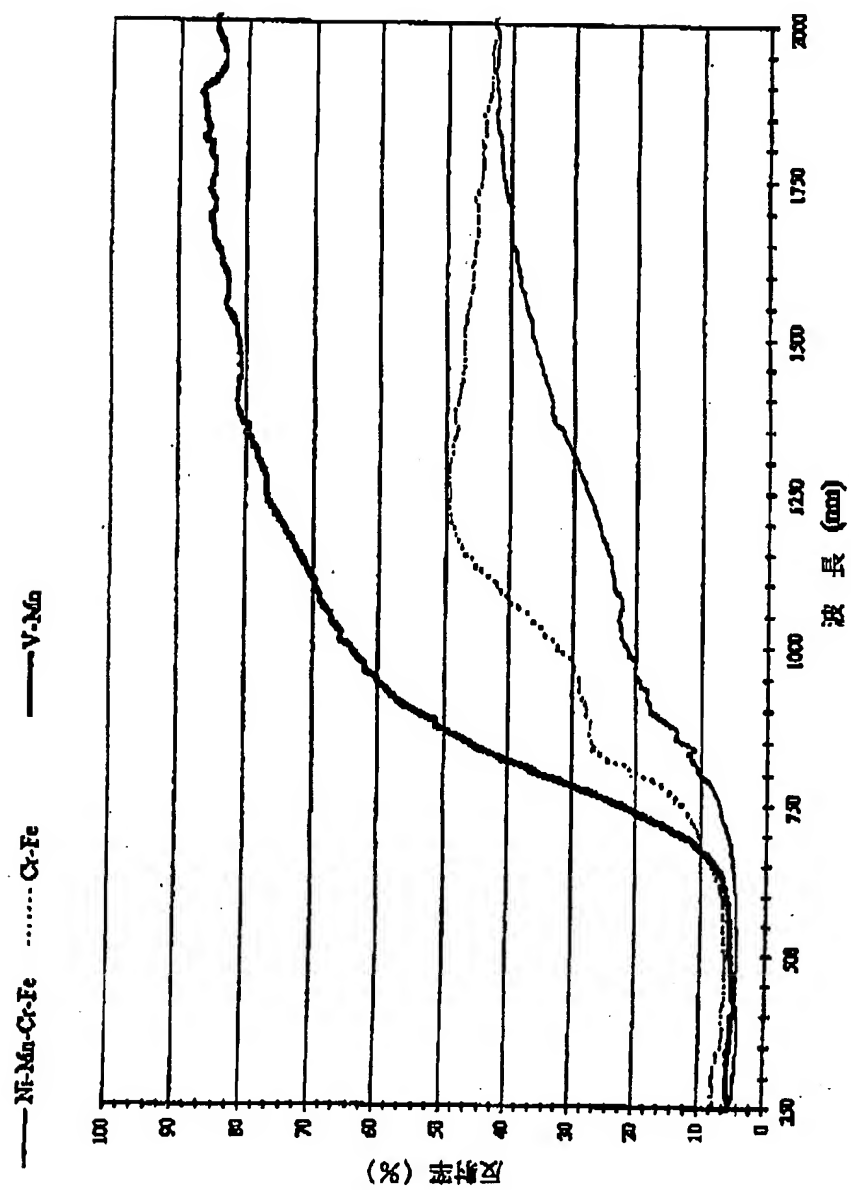
【図面の簡単な説明】

【図1】マストーン適用の際の本発明のブラックMn-V-O顔料の2000nmまでの波長での可視線及び赤外線反射特性を慣用のCr-Fe-O及びNi-Mn-Cr-Fe-Oブラック顔料と比較して示しているグラフ。

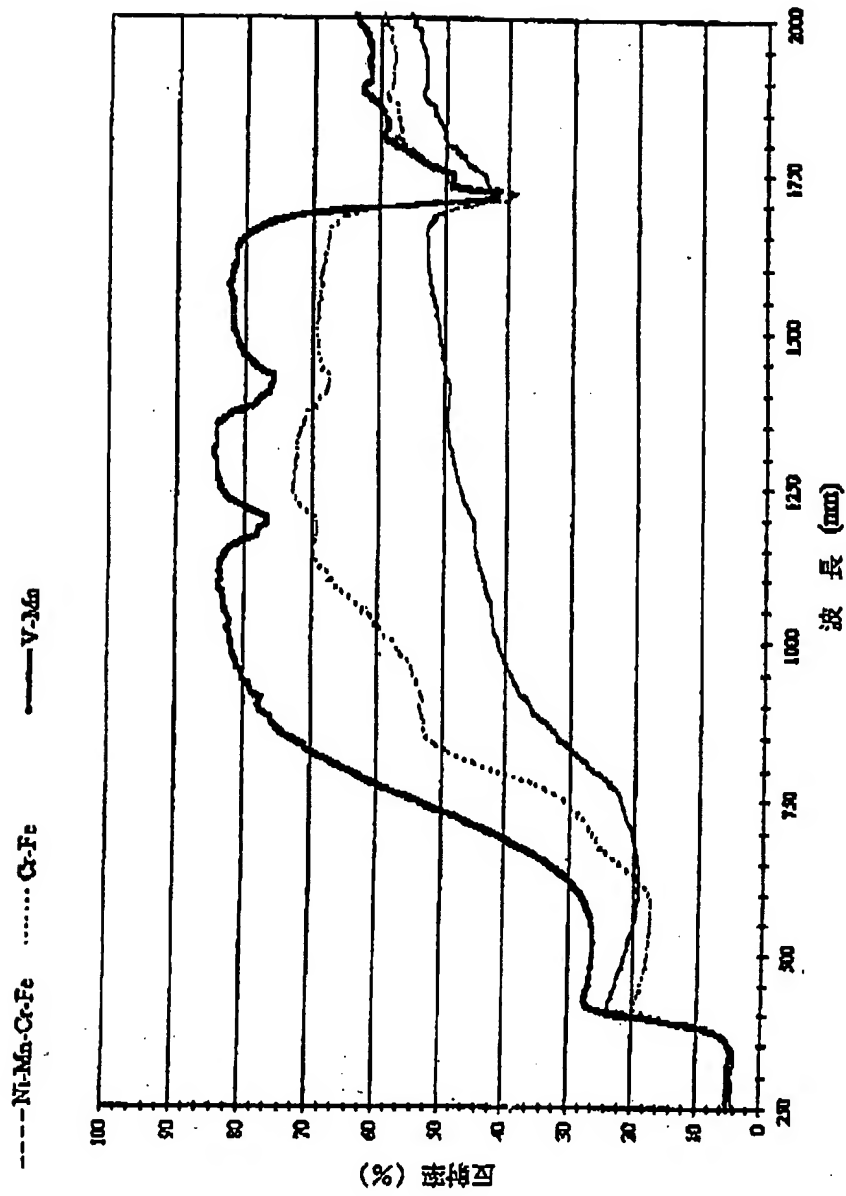
【図2】チント適用の際の本発明のブラックMn-V-O顔料の2000nmまでの波長での可視線及び赤外線反射特性を慣用のCr-Fe-O及びNi-Mn-Cr-Fe-Oブラック顔料と比較して示しているグラフ。

【図3】本発明のブラックMn-V-O顔料の可視線及び赤外線でのクベルカ・ムンク-散乱値(K/S)を慣用のCr-Fe-O及びNi-Mn-Cr-Fe-Oブラック顔料と比較して示しているグラフ。

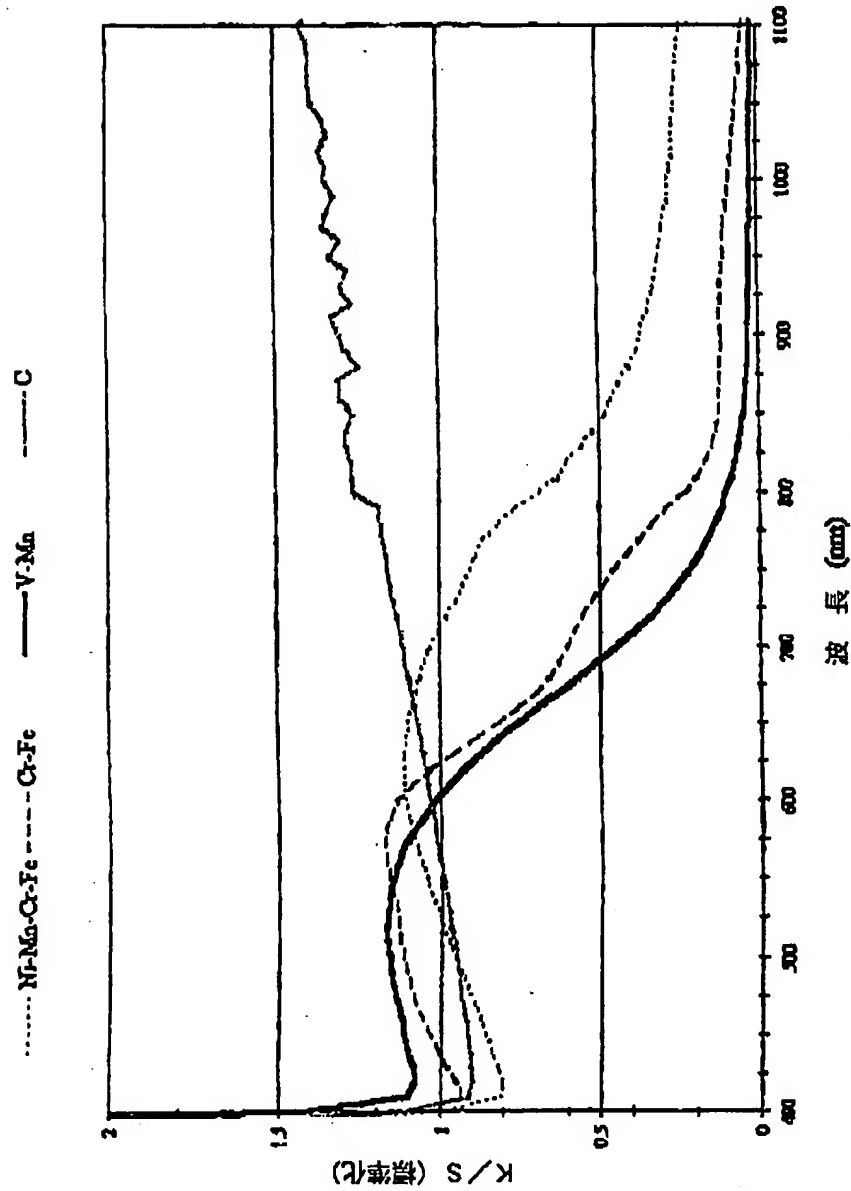
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C09D 1/00
7/12
201/00

識別記号

F I

C09D 1/00
7/12
201/00

特コード (参考)

(11)

特開2002-69326

(72) 発明者 ダニエル ラッセル スワイラー
アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア ワシ
ントン マム ドライヴ 5

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB01 AC05 AD03 AE05
4J002 AB011 AB021 AC011 AC031
AD021 BB031 BB121 BB181
BB241 BC031 BD041 BF021
BG011 BG051 BG101 CC031
CC161 CC181 CF001 CF011
CG001 CL001 CP031 DE096
FD096
4J037 AA30 EE26 FF02 FF05
4J038 AA011 BA081 BA201 CG141
DA141 DA161 EA011 HA241
HA481 NA19 PB05 PB07
PC02 PC03